

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-166116

(43)Date of publication of application : 26.07.1986

(51)Int.Cl.

H01F 41/02
C22C 38/00
H01F 1/04

(21)Application number : 60-007950

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO
LTD

(22)Date of filing : 18.01.1985

(72)Inventor : HAMADA SHIGEKI
HAYAKAWA TETSU HARU

(54) MANUFACTURE OF PERMANENT MAGNET OF EXCELLENT CORROSION-RESISTING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive improvement in the corrosion-resisting property of the titled magnet by a method wherein a corrosion-resisting thin film layer is formed by coating on the surface of the permanent magnet body mainly composed of the specific quantity of the rare-earth containing Y, boron and iron respectively by performing an ion-implanting method.

CONSTITUTION: The coating material constituting an anode is formed into an atomic state, a molecular state or a fine grain state by heating it in a vacuum chamber, the coating material is ionized by performing thermion impingement. The ionized grains, augmented by the ionized grains of the coating material, which travel by the distribution of electric field collided with the evaporated grains, are adhered to the surface of the permanent magnetic body having the main phase, mostly composed of cathode constituting R, B and Fe, consisting of a tetragonal phase. In this case, as the crystal structure of the rare-earth element containing Y becomes the cubic crystal constitution of the same structure as α -iron with 8atom% or below, high coercive force is not obtained, and when 30atom% is exceeded, the density of residual magnetic flux is decreased. B is turned to a diamond-faced body constitution with 2atom% or below and high coercive force is not obtained, and its residual magnetic flux density is decreased. Pertaining to Fe, the residual magnetic flux density is decreased with 42atom% or below, and high coercive force can not be obtained when 90atom% is exceeded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-166116

⑮ Int. Cl.

H 01 F 41/02
C 22 C 38/00
H 01 F 1/04

識別記号

庁内整理番号

7227-5E

7147-4K

7354-5E

⑯ 公開 昭和61年(1986)7月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 耐食性のすぐれた永久磁石の製造方法

⑱ 特 願 昭60-7950

⑲ 出 願 昭60(1985)1月18日

⑳ 発 明 者 浜 田 隆 樹 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉑ 発 明 者 早 川 徹 治 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉒ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

㉓ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性のすぐれた永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 真空容器内で反応性ガスの存在下または不存在下において、陽極を構成するコーティング材を加熱して原子状、分子状あるいは微粒子状となし、これに熱電子を衝突させてイオン化し、電界分布により走行するコーティング材のイオン化粒子が他蒸発粒子と衝突して増大した該イオン化粒子を、陰極を構成するR(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 42原子%~90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に付着させ、コーティング物質による耐食性薄膜を形成被覆することを特徴する耐食性のすぐれた永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、R(RはYを含む希土類元素のう

ち少なくとも1種)、B、Feを主成分とする永久磁石の耐食性を改善した希土類・ボロン・鉄系永久磁石の製造方法に関する。

背景技術

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。近年のコバルトの原料事情の不安定化に伴ない、コバルトを20~30wt%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50~60wt%も含むうえ、希土類磁石中にあまり含まれていないSmを使用するため人変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で付加価値の高い磁気回路に多用されるようになった。

本出願人は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を提案した(特願昭57-145072号)。この永久

磁石は、RとしてNdやPrを中心とする實際的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として25MGOe以上の極めて高いエネルギー積を示すすぐれた永久磁石である。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空气中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

そこで、出願人は先に、上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆した永久磁石（特願昭58-162350号）及び磁石体表面にスプレー法あるいは浸漬法によって耐食性樹脂層を被覆した永久磁石を提案（特願昭58-171907号）した。

しかし、前者のめっき法では永久磁石体が焼結

- 3 -

または不存在下において、陽極を構成するコーティング材を加熱して原子状、分子状あるいは微粒子状となし、これに熱電子を衝突させてイオン化し、電界分布により走行するコーティング材のイオン化粒子が蒸発粒子と衝突して増大した該イオン化粒子を、陰極を構成するR（RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種）8原子%～30原子%、B 2原子%～28原子%、Fe 42原子%～90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に付着させ、コーティング物質による耐食性薄膜を形成被覆することの特徴する耐食性のすぐれた永久磁石の製造方法である。

すなわち、この発明は、R（RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種）8原子%～30原子%、B 2原子%～28原子%、Fe 42原子%～90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に、イオン・ブレーティング法により、Al、Ni、Cr、Cu、Co等の金属またはその合金あるいはSiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃、TiN、AlN、TiC等の耐食性薄膜層を形成被覆してなることを特徴す

- 5 -

体であり有孔性のため、この孔内にめっき前処理で酸性溶液またはアルカリ性溶液が残留し、経年変化とともに発錆する恐れがあり、また磁石体の耐薬品性が劣るため、めっき時に磁石表面が腐食されて密着性・耐食性が劣る問題があった。

また後者のスプレー法による樹脂の塗装には方向性があるため、被処理物表面全体に均一な樹脂被膜を施すのに多大の工程、手間を要し、特に形状が複雑な異形磁石体に均一厚みの被膜を施すことは困難であり、また浸漬法では樹脂被膜厚みが不均一になり、製品寸法精度が悪い問題があった。

発明の目的

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石の耐食性の改善を目的とし、腐食性薬品等を使用、残留させることなく、密着性・耐食性にすぐれた耐食性薄膜を磁石体表面に均一厚みで設けることができる永久磁石の製造方法を目的としている。

発明の構成と効果

この発明は、真空容器内で反応性ガスの存在下

- 4 -

る耐食性のすぐれた永久磁石の製造方法である。

この発明は、本系永久磁石表面に生成する酸化物を抑制するため、該表面に均一で、強固かつ安定な耐食性薄膜層を形成する製造方法であり、本発明により形成された耐食性薄膜により、磁石体表面の酸化が抑制され、又、腐食性の薬品等を使用、残留させることがないため、磁気特性が劣化することなく、かつ長期にわたって安定する利点がある。

この発明におけるイオン・ブレーティング法は、例えば、真空度 10^{-4} ～ 10^{-7} Torr程度の減圧容器内に、薄膜を形成すべく所要コーティング物質を収容し、加熱して該物質を原子状、分子状、微粒子状となし、これに、熱電子を衝突させてイオン化し、電界分布により走行するコーティング材のイオン化粒子が他蒸発粒子と衝突して増大した該イオン化粒子を、陰極を構成する磁石体表面に凝縮して薄膜を形成被覆させるものである。

イオン化する物質の加熱方法には、るつぼ方式や直接抵抗加熱方式の抵抗加熱法、高周波誘導加

- 6 -

熱法、電子線加熱法などがあり、これらいずれの方法も形成被着するコーティング物質の組成や厚み、被着側永久磁石体形状や作業性などに応じて適宜選定適用することができる。

被蒸発物質たるコーティング物質は、Al, Ni, Cr, Cu, Co等の金属またはその合金あるいは SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiN, AlN, TiC等、本系永久磁石の耐食性を向上させることができる金属や合金、セラミックス、金属等の窒化物、酸化物、あるいは炭化物の化合物が好ましい。

この発明において、永久磁石体表面に、窒化膜、酸化膜、あるいは炭化膜を形成する場合には、真空容器内に、 O_2 , N_2 , CO_2 アセチレンなどの反応性ガスを導入することが好ましく、また、合金被膜を形成する場合は、各々の合金成分ごとに蒸発源を複数設け、蒸発時に一定の比率をもたせることにより、一定の組成の合金被膜を形成させることができる。

また、この発明方法により、永久磁石表面に形成した耐食性薄膜の厚みは、30 μm 以下の厚みが得

- 7 -

Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、8原子%~30原子%の範囲とする。

Bは、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、2原子%未満では、菱面体組織となり、高い保磁力(H_c)は得られず、28原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、2原子%~28原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、42原子%未満では残留磁束密度(B_r)が低下し、90原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは42原子%~90原子%の含有とする。

また、この発明による永久磁石用合金において、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの50%を越えると、

- 9 -

られる。

永久磁石の限定理由

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Rは、8原子%~30原子%のNd, Pr, Ho, Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La, Sm, Ce, Er, Eu, Pm, Tm, Yb, Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

又、通例Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、ジジム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができ、Sm, Y, La, Ce, Gd等は他のR、特にNd, Pr等との混合物として用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

R(Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)は、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、8原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、

- 8 -

逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。

また、この発明による永久磁石は、R, B, Feの他、工業的に産上不可避的不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石に対してその保磁力等を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加する。しかし、保磁力改善のための添加に伴ない残留磁束密度(B_r)の低下を招来するので、従来のハードフェライト磁石の残留磁束密度と同等以上となる範囲での添加が望ましい。

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、

- 10 -

2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、
35原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、
6.0原子%以下のNi、5.0原子%以下のSi、
5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種を添加
含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大
含有量は当該添加元素のうち最大値を有するもの
の原子%以下の含有させることにより、永久磁石
の高保磁力化が可能になる。

結晶相は立方晶が立方晶であることが、微細で均
一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼
結永久磁石を作製するのに不可欠である。

したがって、この発明の永久磁石は、Rとして
NdやPrを中心とする賈錫的に豊富な軽希土類を主
に用い、Fe、B、Rを主成分とすることにより、
25MG0e以上の極めて高いエネルギー積並びに、高
残留磁束密度、高保磁力を有し、かつ高い耐食性
を有する、すぐれた永久磁石を安価に得ることが
できる。

また、この発明の永久磁石用合金は、粒径が1
~100 μ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有す

- 11 -

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4
%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物か
らなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNdを
使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄
型に鑄造し、15Nd-8B-77Feなる組成の鑄塊を
得た。

その後イン「ットを、スタンプミルにより粗粉
砕し、次にボールミルにより微粉砕し、粒度3 μ m
の微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、12 k0eの磁界中で
配向し、磁界と平行方向に、1.5 t/cm²の圧力で成
形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、Ar中の
条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中で
600℃、2時間の時効処理を施して、永久磁石を
作製した。

得られた永久磁石から外径20mm×内径10mm×厚
み1.5mm寸法に試験片を切り出した。

次に、真空度5×10⁻⁵ Torrの真空容器内に、上
記試験片を入れ、0.8 TorrのArガス中、400 Vの

- 13 -

る化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁
性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とする。

また、この発明の永久磁石は、磁場中プレス成
型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、ま
た、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣
的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石は、保磁力H_{ic} ≥ 1 k
0e、残留磁束密度Br > 4 kG、を示し、最大エネ
ルギー積(BH)_{max}はハードフ「ットと同等以上
となり、最も好ましい組成範囲では、(BH)_{max} ≥
10MG0eを示し、最大値は25MG0e以上に達する。

また、この発明永久磁石用合金粉末のRの主成
分がその50%以上を軽希土類金属が占める場合で、
R 12原子%~20原子%、B 4原子%~24原子%、
Fe 65原子%~82原子%、を主成分とするとき、
焼結磁石の場合最もすぐれた磁気特性を示し、特
に軽希土類金属がNdの場合には、(BH)_{max}はその
最大値が35MG0e以上に達する。

実施例

実施例1

- 12 -

電圧で1分間の逆スパッタを行なった後、前処理
として、350℃に30分間加熱後、300℃に降温し、
コーティング材料として、3~5 μ mの粒状の溶融
石英を用い、これを加熱し、分子状となった溶融
石英に熱電子を衝突させてイオン化し、電界分布
により走行するSiO₂イオン化粒子が他の蒸発粒子
と衝突して、さらにSiO₂イオン化粒子を増加させ、
これらイオン化粒子が電界に引かれて、陰極を構
成する前記試験片に付着し、SiO₂薄膜を形成した。
試験片表面に形成した薄膜厚みは5 μ mであった。

上記イオン・ブレーティング条件は、試験片を
電圧1 kV、イオン化電圧100V、80~90mA、40分間
処理であった。

この試験片に耐食性試験と耐食性試験後の薄膜
の密着強度試験を行なった。また、耐食性試験前
後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果
は第1表に示す。

また、比較のため、上記試験片に、トリクレ
ンにて3分間溶剤脱脂し、5% NaOHにて60℃、3分
間のアルカリ脱脂した後、2% HClにて室温、10

- 14 -

秒間の酸洗しワット浴にて、電流密度 $4A/dm^2$ 、浴温度 $60^\circ C$ 、20分間の条件にて、電気ニッケルめっきを行ない表面に $10\mu m$ 厚みのニッケルめっき層を有する比較試験片（比較例）を得た。この試験片に上記の実施例 1 と同一の試験及び測定を行ない、その結果を同様に第 1 表に示す。

耐食性試験は、上記試験片を $60^\circ C$ の湿度 90% の湿度の雰囲気、500 時間放置した場合の試験片外観状況でもって評価した。

また、密着強度試験は、耐食性試験後の上記試験片を、粘着テープで $1mm$ 間隔の机目部分を引張り、薄膜層が剥離するか否か（無剥離机目数/全机目数）で評価した。

実施例 2

真空度 1×10^{-5} Torr の真空容器内に、上記試験片を入れ、 10^{-2} Torr の N_2 ガス中、400 V の電圧で 1 分間の逆スパッタを行なった後、前処理として、 $350^\circ C$ に 30 分間加熱後、 $300^\circ C$ に降溫し、コーティング材料として、 $5mm \phi \times 3mm$ の純度 99.99% の Ti 片を用い、これを加熱し、原子状となった

— 15 —

Ti に熱電子を衝突させてイオン化し、電界分布により走行する TiC イオン化粒子が他の蒸発粒子と衝突して、さらに TiC イオン化粒子を増加させ、これらイオン化粒子が電界に引かれて、陰極を構成する前記試験片に付着し、 TiC 薄膜を形成した。試験片表面に形成した薄膜厚みは $5\mu m$ であった。

上記イオン・プレーティング条件は、試験片を電圧 1 kV、イオン化電圧 100V、40~60mA、20分間処理であった。

この試験片に実施例 1 と同様の耐食性試験と耐食性試験後の薄膜の密着強度試験を行ない、また、耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果は第 1 表に示す。

試験を行ない、また、耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果は第 1 表に示す。

第 1 表の試験及び測定結果に明らかなように、この発明による耐食性薄膜は、比較例に対して、膜厚が所要厚みでかつ格段にすぐれた均一度が得られているため、永久磁石体の酸化が確実に防止されており、磁気特性の劣化がなく、比較例に対

— 17 —

Ti に熱電子を衝突させてイオン化し、電界分布により走行する TiN イオン化粒子が他の蒸発粒子と衝突して、さらに TiN イオン化粒子を増加させ、これらイオン化粒子が電界に引かれて、陰極を構成する前記試験片に付着し、 TiN 薄膜を形成した。試験片表面に形成した薄膜厚みは $5\mu m$ であった。

上記イオン・プレーティング条件は、試験片を電圧 1 kV、イオン化電圧 100V、40~60mA、20分間処理であった。

この試験片に実施例 1 と同様の耐食性試験と耐食性試験後の薄膜の密着強度試験を行ない、また、耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果は第 1 表に示す。

実施例 3

真空度 1×10^{-5} Torr の真空容器内に、上記試験片を入れ、 10^{-2} Torr の CO_2 ガス中、400 V の電圧で 1 分間の逆スパッタを行なった後、前処理として、 $350^\circ C$ に 30 分間加熱後、 $300^\circ C$ に降溫し、コーティング材料として、 $5mm \phi \times 3mm$ の純度 99.99% の Ti 片を用い、これを加熱し、原子状となった

— 16 —

して磁気特性の向上が著しいことが分る。

以下余白

— 18 —

自発手続補正書

昭和60年 2月21日

特許庁長官 志賀学 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第 7950 号

2. 発明の名称

耐食性のすぐれた永久磁石の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目2番地

名称 住友特殊金属株式会社

4. 代理人

居所 東京都中央区銀座3-3-12銀座ビル(561-0274)

氏名 (7390) 介理士 押 田 良 久

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

①明細書第17頁14行から15行の

「試験を行ない、また、耐食性試験前後の磁気特性を

測定した。試験結果及び測定結果は第1表に示す。」を削除する。

第1表

試料	気相 腐蝕 厚み μm	耐食 性外 観試 験	密着 強度 試験	磁気特性				耐食性試験後			
				Br	IHC	(BH)max	HSCa	Br	IHC	(BH)max	HSCa
実施例1	5	良好	52/52	11.4	13.2	30.3		11.4	13.2	30.2	
実施例2	5	良好	52/52	11.4	13.2	30.3		11.4	13.1	30.3	
実施例3	5	良好	52/52	11.4	13.1	30.5		11.5	13.1	30.5	
比較例	10	↓	15/52	11.4	13.2	30.3		10.9	8.9	19.4	

0.1~1mm腐蝕発生及びふくれ発生